

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 02-097516

(43)Date of publication of application : 10.04.1990

(51)Int.Cl.

C08G 59/18
C08G 59/18
C08G 59/18
G03F 7/033
G03F 7/038

(21)Application number : 63-231646

(71)Applicant : CANON INC

(22)Date of filing : 16.09.1988

(72)Inventor : NOGUCHI HIROMICHI

(30)Priority

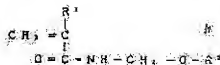
Priority number : 63159076 Priority date : 29.06.1988 Priority country : JP
62229492 16.09.1987 JP

(54) ACTIVE ENERGY RAY-CURABLE RESIN COMPOSITION

(57)Abstract:

PURPOSE: To prepare a compsn. laminatable in a desired pattern on metal, glass, ceramics or plastics by compounding a graft copolymer, a linear polymer, a photopolymn. initiator and an ethylenically unsatd. monomer, each being respectively specified.

CONSTITUTION: A resin compsn. in prepd. by compounding a graft copolymer with a branched chain having structural units derived from a monomer contg. a (meth)acryloyl group and a dicyclopentenyl deriv. group of formula I (wherein Z is a five-membered ring of formula II or III; R4 and R5 are each 1-3C alkyl), a linear polymer having structural units derived from a monomer (e.g., methyl methacrylate, cyclohexyl methacrylate, etc.) and structural units derived from a monomer of, e.g., formula IV (R1 is 1-3C alkyl, etc.; R2 is H etc.), an ethylenically unsatd. monomer and a photopolymn. initiator which generates a free radical by active energy ray radiation.



⑤ 公開特許公報 (A) 平2-97516

⑥ Int. Cl.³

識別記号

庁内整理番号

⑦ 公開 平成2年(1990)4月10日

C 08 G 59/18

N J N

8416-4 J

N K E

8416-4 J

N L E

8416-4 J

G 03 F 7/033

5 0 1

7124-2 H

7124-2 H

審査請求 未請求 請求項の数 4 (全13頁)

⑧ 発明の名称 活性エネルギー線硬化型樹脂組成物

⑨ 特 願 昭63-231646

⑩ 出 願 昭63(1988)9月16日

優先権主張 ⑪ 昭63(1988)6月29日 ⑫ 日本 (J P) ⑬ 特願 昭63-159076

⑭ 昭62(1987)9月16日 ⑮ 日本 (J P) ⑯ 特願 昭62-229492

⑰ 発 明 者 野 口 弘 道 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内

⑱ 出 願 人 キヤノン株式会社 東京都大田区下丸子3丁目30番2号

⑲ 代 理 人 弁理士 若 林 忠

明 細 書

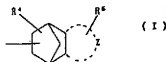
1. 発明の名称

活性エネルギー線硬化型樹脂組成物

2. 特許請求の範囲

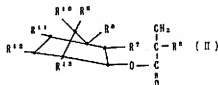
1) (A)

分子中に、1個の(メタ)アクリロイル基及び一般式(I)

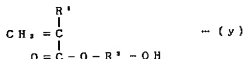


(但し、上記式中のZは、 または で表わされる5員環を表わし、R⁴およびR⁵は、水素原子または炭素数1〜3のアルキル基を表す。)で表わされるジシクロペンテンニル誘導体基を含有するモノマー、

下記一般式(II)

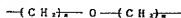


(ここでR⁴〜R⁶は水素またはメチル基を表す。)で表わされるモノマー、アルキルメタクリレート、アクリロニトリルおよびスチレンからなる群より選ばれた一種以上のモノマーに由来する構造単位を主体とする幹鎖に、下記一般式(x)または(y)



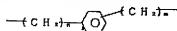
[ただし、R¹は水素、もしくは炭素原子数が1〜3のアルキル基またはヒドロキシアルキル基を

表わし、 R^1 は水素、もしくは炭素原子数が1～4のヒドロキシ基を有しているもよいアルキル基またはアシル基を表わし、 R^2 は炭素原子数2～6のアルキル基、あるいはハロゲン置換されたアルキル基、



(ただし、 $2 \leq m+n \leq 6$ 、 $n \neq 0$ 、 $m \neq 0$)

で表わされるアルキルエーテル基、



(ただし、 $2 \leq m+n \leq 4$ 、 $n=0$ あるいは $m=0$ の場合も含む)

で表わされるフェニルアルキル基である。]

で表わされるモノマーのうちの少なくとも一種のモノマーに由来する構造単位を有する枝鎖が付加されてなり、かつ数平均分子量が5千以上であり、重量平均分子量が5万以下であるグラフト共重合高分子と、

(B) メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、イソブチルメタクリレート、n-ブ

チルメタクリレート、ベンジルメタクリレート、アクリロニトリル、イソボルニルメタクリレート、イソボルニルメタクリレート、トリシクロデカンアクリレート、トリシクロデカンオキシエチルメタクリレート、スチレン、ジメチルアミノエチルメタクリレート、シクロヘキシルメタクリレートからなる群より選ばれた一種以上のモノマーに由来する構造単位を有し、かつ前記一般式(x)または(y)で表わされるモノマーのうちの少なくとも一種のモノマーに由来する構造単位を有し、かつ数平均分子量が5万以上であり、重量平均分子量が3.5万以下であり、ガラス転移温度が60℃以上である線状高分子と、

(C) エチレン性不飽和結合を有する単量体と、

(D) 活性エネルギー線の照射によって遊離ラジカルを発生させる光重合開始剤と

を有してなる活性エネルギー線硬化型樹脂組成物を。

2) 前記グラフト共重合高分子(A)と前記線状高分子(B)との重量比が(A):(B)=80:20～50:50である請求項1記載の活性エネルギー線硬化型樹脂組成物。

3) 前記グラフト共重合高分子(A)および前記線状高分子(B)の合計重量(A)+(B)と前記単量体(C)の重量比が{(A)+(B)}:(C)=100:50～100:200である請求項1または2に記載の活性エネルギー線硬化型樹脂組成物。

4) 前記グラフト共重合高分子(A)、前記線状高分子(B)および前記単量体(C)の合計重量(A)+(B)+(C)と前記光重合開始剤(D)の重量比が{(A)+(B)+(C)}:(D)=100:1～100:10である請求項1～3のいずれかに記載の活性エネルギー線硬化型樹脂組成物。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は、紫外線、電子線等の活性エネルギー

線の照射によって硬化する樹脂組成物に関し、特に、プリント配線板用銅箔積層板、金属板、ガラス、セラミックス、プラスチックフィルム等の上に所望のパターン形状で積層することが可能な活性エネルギー線硬化型樹脂組成物に関する。

〔従来の技術〕

近年、活性エネルギー線硬化型樹脂組成物は、塗料、インキ、封止材料、レジスト材料、保護膜用材料、パターン形成用材料等として多用されている。例えば、プリント配線板用の保護被覆膜またはその配線パターン形成用レジスト材料として用いられる活性エネルギー線硬化型樹脂組成物としては、具体的には、フィルム形成能を有する高分子物質を含有するドライフィルムレジスト(商品名RISTON:デュボン・ジャパン・リミテッド社製など)、写真法による厚膜液状レジスト(商品名プロビマー:チバ・ガイギー社製など)等が知られている。

上記のような組成物は、その組成物にフィルム状への賦形あるいは乾燥皮膜への賦形等の性質を

付与するための高分子物質（以下、単に高分子物質と称す）と、活性エネルギー線硬化性物質とを主成分としている。これら組成物の支持体に対する密着性、パターン形成のための現像性、塗膜としての耐久性、塗布性および乾燥性などは、上記高分子物質の種類、分子構造などに大きく影響される。したがって、上述したような特性を所望のレベルにすることを目的として、その高分子物質の種類を選択および分子設計が行なわれていた。

〔発明が解決しようとする課題〕

しかしながら、上述のようにして高分子物質の種類を選択および分子設計を行なっても、従来の活性エネルギー線硬化性樹脂組成物は、種々の支持体に対する密着性においては、まだ十分な特性を得るに至っていないかった。

この問題を解決するために、複素環式化合物のような金属と錯体を形成することができる添加剤あるいはカップリング剤をそのような樹脂に添加することが提案されている（特公昭 51-5334、

う。

つまり、パターン形成時の現像特性、すなわち未重合部の溶解速度、重合部の膨潤性、そしてそれらの結果としての感度、パターンのシャープさ、解像度の調節性を良好なものとするには、高分子物質の平均分子量は小さ過ぎてはならない。グラフト共重合高分子において、比較的大きな分子量の幹線に、有効な密着性が得られる程度に十分な長さを持った枝鎖を多数結合させ、上述した目的に合致する数平均分子量を得ることは、現在の合成技術においては、立体的障害の点から困難を伴うものである。

言い替えば、高分子物質の平均分子量が低すぎると、それを用いたパターン形成材料の現像特性、すなわち未重合部の溶解速度、重合部の膨潤性、そしてそれらの結果としての感度、パターンのシャープさ、解像度の調節に一定の制限を受けるのである。

本発明は上記問題点に鑑み成されたものであり、その目的は、プリント配線板用銅張り層板、

特公昭 58-24035 など）。しかしこの方法には、長期間が経過すると、上記添加剤等がその組成物の酸化および腐蝕等の現象を引き起こしてしまふという問題があった。

一方、そのような添加剤等を添加しなくとも十分な密着性を有する硬化組成物を得ることを目的として、枝鎖に極性基を有するグラフト共重合体より成る高分子物質が特開昭 52-283546 号公報等において開示されている。そこで開示された高分子物質（グラフト共重合高分子）を含有する活性エネルギー線硬化性樹脂組成物は、添加剤等に頼ること無く、密着性の向上、更には塗膜の耐久性の向上を実現することができた。しかしながら、これらの技術においては、その高分子物質（グラフト共重合高分子）の分子設計が困難であるという問題がまだ残されていた。すなわち、一般に、枝鎖の分子量および含有率を一定にしつつ、グラフト共重合体全体の重量平均分子量を広い範囲（5万〜35万程度）に渡り適宜所望の値の分子量になるよう合成することは、技術的に困難を伴な

金属、ガラス、セラミックス、プラスチック等の上に所望のパターン形状で積層することが可能な、紫外線、電子線等の活性エネルギー線の照射によって硬化する優れた樹脂組成物を提供することである。

本発明の他の目的は、添加剤等を添加しなくても、基体に対し優れた密着性を有する活性エネルギー線硬化性樹脂組成物を提供することである。

本発明の他の目的は、パターン形成時の現像特性に優れた活性エネルギー線硬化性樹脂組成物を提供することである。

また、本発明は種々の用途に応じて所望の特性が得られるようにその特性を容易に制御できる優れた活性エネルギー線硬化性樹脂組成物を提供することをも目的としている。

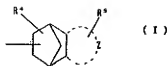
〔課題を解決するための手段〕



本発明の上記目的は

(A)

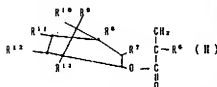
分子中に、1個の（メタ）アクリロイル基及び

一般式 (I)

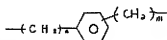


(但し、上記式中のZは、またはで表わされる5員環を表わし、R¹ および R² は、水素原子または炭素数1～3のアルキル基を表す。) で表わされるジシクロペンテンリ誘導体基を含むモノマー、

下記一般式 (II)



(ここで R¹ ~ R¹⁰ は水素またはメチル基を表わす。) で表わされるモノマー、アルキルメタクリレート、アクリロニトリルおよびスチレンから

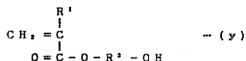
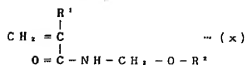


(ただし、2 ≤ m + n ≤ 4、n = 0 あるいは m = 0 の場合も含む)

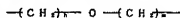
で表わされるフェニルアルキル基である。) で表わされるモノマーのうちの少なくとも一種のモノマーに由来する構造単位を主に有する枝鎖が付加されてなり、かつ数平均分子量が5千以上であり、重量平均分子量が5万以下であるグラフト共重合高分子と、

(B) メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、イソブチルメタクリレート、ヒープチルメタクリレート、ベンジルメタクリレート、アクリロニトリル、イソボルニルメタクリレート、イソボルニルアクリレート、トリシクロデカンアクリレート、トリシクロデカンオキシエチルメタクリレート、スチレン、ジメチルアミノエチルメタクリレート、シクロヘキシルメタクリレートからなる群より選ばれた一種以上のモノマーに由来する構造単位を有し、かつ前記一般式 (x) また

なる群より選ばれた一種以上のモノマーに由来する構造単位を主体とする幹鎖に、下記一般式 (x) または (y)



【ただし、R¹ は水素、もしくは炭素原子数が1～3のアルキル基またはヒドロキシアルキル基を表わし、R² は水素、もしくは炭素原子数が1～4のヒドロキシ基を有していてもよいアルキル基またはシル基を表わし、R² は炭素原子数2～6のアルキル基、あるいはハロゲン置換された炭素原子数2～6のアルキル基、



(ただし、2 ≤ m + n ≤ 6、n ≠ 0、m ≠ 0)

で表わされるアルキルエーテル基、

は (y) で表わされるモノマーのうちの少なくとも一種のモノマーに由来する構造単位を有し、かつ数平均分子量が5万以上であり、重量平均分子量が35万以下であり、ガラス転移温度が60℃以上である線状高分子と、

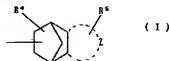
(C) エチレン性不飽和結合を有する単量体と、



(D) 活性エネルギー線の照射によって遊離ラジカルを発生させる光重合開始剤とを有してなる活性エネルギー線硬化型樹脂組成物により達成できる。

以下、本発明の組成物を構成する各成分 (A) ~ (D) について詳細に説明する。

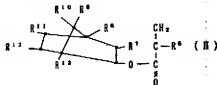
本発明において、グラフト共重合高分子 (A) の幹鎖は、上述のように、

分子中に、1個の(メタ)アクリロイル基及び一般式 (I)



(但し、上記式中の乙は、またはで表わされる5員環を表し、R¹およびR²は、水素原子または炭素数1〜3のアルキル基を表す。)で表わされるジシクロペンテニル誘導体基を含有するモノマー、

下記一般式 (II)



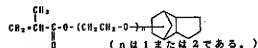
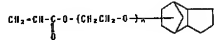
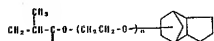
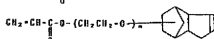
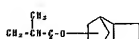
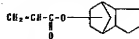
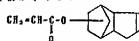
(ここでR¹〜R⁴は水素またはメチル基を表す。)で表わされるモノマー、アルキルメタクリレート、アクリロニトリルおよびスチレンからなる群より選ばれた一種以上のモノマーに由来する構造単位を主体とする。

なお、(メタ)アクリロイル基は、アクリロイル基およびメタアクリロイル基を包含する。

特に、上記ジシクロペンテニル(メタ)アクリレート誘導体は、ガラス転移点が高く、且つ吸湿

性が低い特徴を有し、組成物により高い耐熱性および耐久性を付与するものである。

この誘導体を、具体的に示せば、以下の構造の化合物が挙げられる。



ジシクロペンテニル(メタ)アクリレート誘導

体を用いる場合、その配合割合は、1〜30重量%の範囲が特に好ましい。

上記一般式 (II) で示される化合物も、上記一般式 (I) で示される化合物と同様に、ガラス転移点が高く、且つ吸湿性が低い特徴を有し、組成物により高い耐熱性および耐久性を付与するものである。

一般式 (II) で示される化合物を用いる場合も、その配合割合は、1〜30重量%が特に好ましい。

また、融水性モノマーも、約25モル%以下の範囲内で共重合の成分として用いることができる。

本発明の組成物に使用されるグラフト共重合高分子(A)は、例えば「ポリマーアロイ基礎と応用」(高分子学会編集、東京化学同人発行、1981年)の10〜35頁に記載されているような、従来より公知の種々の方法で作成することができる。それらの方法としては、①連鎖移動法、②放射線を用いる方法、③酸化重合法、④イオングラフト重

合法、⑤マクロモノマー法などがある。これらの方法を用い、先に例示したモノマーを用いて、数平均分子量5千以上、重量平均分子量5万以下のグラフト共重合高分子が得られるように適宜重合条件を選定して重合することによって、本発明の組成物を構成するグラフト共重合高分子(A)を得ることができる。

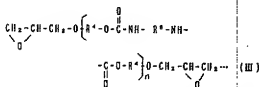
なお、前記方法①〜⑤のうち、④あるいは⑤の方法を用いると、共重合高分子(A)の鎖枝の長さが容易に揃うので好ましい。特に⑤のマクロモノマー法はより好ましい方法である。

線状高分子(B)は、該当する(前述の)モノマーのうちの少なくとも一種を主成分とし、かつ前記一般式(x)または(y)で表わされるモノマーのうち少なくとも一種を用い、数平均分子量5万以上、重量平均分子量35万以下で、ガラス転移温度60℃以上の重合体になるように、適宜重合条件を選定しつつ、従来より公知の方法を用いて重合することにより得ることができる。なお、この場合前記一般式(x)または(y)で表わさ

れるモノマーは、以下の理由から5モル%から30モル%の範囲で加えることが好ましい。すなわち、線状高分子中のこれらのモノマーを30モル%以上多く含有させると、硬化膜中の極性基濃度が高くなり、基体との密着性向上の効果がそれ以上上昇せず、これに加えて耐水性の低下が現われるので好ましくない。また、5モル%以下であるとき、基体との密着性だけでなく塗膜の結合剤としての効果が不十分になる。

本発明の組成物に用いる成分の一つであるエチレン性不飽和結合を有する単量体(C)とは、本発明の組成物に活性エネルギー線による硬化性を発揮させるための成分であり、好ましくは大気圧下で100以上の沸点を有し、更に好ましくはエチレン性不飽和結合を2個以上有するものであって、活性エネルギー線の照射で硬化する公知の種種の単量体を用いることができる。

そのような2個以上のエチレン性不飽和結合を有する単量体を具体的に示せば、例えば⑧1分子中に2個以上のエポキシ基を有する多官能エポキ



(ただし、 R^1 はアルキル基またはオキシアアルキル基、 R^2 は $\text{—}\text{C}_6\text{H}_4\text{—}$ 、 $\text{—}(\text{C}_6\text{H}_4\text{—CH}_2\text{—C}_6\text{H}_4\text{—})\text{—}$ 、またはアルキル基を表す)

で表わされるエポキシウレタン樹脂のアクリル酸
またはメタクリル酸エステルなどが挙げられ
る。

⑤に属する単体としては、エチレングリコール(メタ)アクリレート、ジエチレングリコール(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコール(メタ)アクリレート、1,6-ヘキサジオール(メタ)アクリレート、ポリエチレンジ(メタ)アクリレート、ペンタエリトリールトリ(メタ)アクリレートなどが挙げられ、商品名KAYARAD HX-220、HX-620、D-310、D-320、D-330、DPIA、B-694、DPCA-20、DPCA-30、DPCA-

シ樹脂のアクリル酸エステルまたはメタクリル酸エステル、③多価アルコールのアルキレンオキシド付加物のアクリル酸エステルまたはメタクリル酸エステル、④二塩基酸と二価アルコールから成る分子量500〜3000のポリエステル、分子鎖末端にアクリル酸エステル基を持つポリエステルアクリレート、⑤多価イソシアネートと水酸基を有するアクリル酸モノマーとの反応物が挙げられる。上記①〜④の単量体、分子内にてウレタン結合を有するウレタン変性物でありてもよい。

④に属する単量体としては、ビスフェノールA型、ノボラック型、脂環型に代表されるエポキシ樹脂、あるいは、ビスフェノールS、ビスフェノールF、テトラヒドロキシフェニルメタンテトラグリシジルエーテル、レゾルシノールジグリシジルエーテル、グリセリントリグリシジルエーテル、ペンタエリスリトールトリグリシジルエーテル、イソシヤマル酸トリグリシジルエーテルおよび下記一般式(Ⅳ)

-60、BPCA-120(以上、日本化薬㈱製)、商品名
NKエステルBPE-200、BPE-500、BPE-1300、A-
BPE-4(以上、新中村化学㈱製)等で知られるもの
を使用できる。

◎に属する単量体としては、商品名アロニック
ス M-6100、M-6200、M-6250、M-6300、M-6400
M-7100、M-8030、M-8050、M-8100（以上、東亜合
成化学㈱製）として知られているものが挙げられ
る。◎に属し、ポリエステルとのウレタン結合を含有
するものとしては、商品名アロニックス M-1100
、アロニックス M-1200（以上、東亜合成化学㈱製
）等として知られているものが挙げられる。

④に属する単量体としては、トリレンジイソシアナート、イソホロンジイソシアナート、ヘキサメチレンジイソシアナート、リジンジイソシアナート、ジフェニルメタレンジイソシアナートなどのポリイソシアナートと水酸基含有アクリルモノマーとの反応物が挙げられ、商品名スミジュールM（ヘキサメチレンジイソシアナートのビュレット誘導体）、スミジュールL（トリレンジイソシアナートの誘導体）がある。

アナートのトリメチロールプロパン変性体) (以上、住友バイエルウレタン精製)等で知られるポリイソシアナート化合物に水酸基含有の(メタ)アクリル酸エステルを付加した反応物などを使用できる。ここで言う水酸基含有アクリルモノマーとしては(メタ)アクリル酸エステルが代表的なもので、ヒドロキシエチルアクリレート、ヒドロキシエチルメタアクリレート、ヒドロキシプロピルアクリレートが好ましい。また、先に挙げたグラフト共重合高分子の枝鎖に用いられる水酸基含有の他のアクリルモノマー、特に一般式(x)で表わされる化合物も使用することができる。

上記したような2個以上のエチレン性不飽和結合を有する単量体の他、これ等と共に例えば以下に列挙するようなエチレン性不飽和結合を1個だけ有する単量体とともに用いることができる。そのような1個のエチレン性不飽和結合を有する単量体を例示すれば、例えばアクリル酸、メタアクリル酸などのカルボキシル基含有不飽和モノマー；グリシジルアクリレート、グリシジルメタア

リレートなどのグリシジル基含有不飽和モノマー；ヒドロキシエチルアクリレート、ヒドロキシエチルメタアクリレート、ヒドロキシプロピルアクリレート、ヒドロキシプロピルメタアクリレート等のアクリル酸またはメタクリル酸のC₁~C₈ヒドロキシルアルキルエステル；ポリエチレングリコールモノアクリレート、ポリエチレングリコールモノメタアクリレート、ポリプロピレングリコールモノアクリレート、ポリプロピレングリコールモノメタアクリレート等のアクリル酸またはメタクリル酸とポリエチレングリコールまたはポリプロピレングリコールとのモノエステル；アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸イソプロピル、アクリル酸ブチル、アクリル酸ヘキシル、アクリル酸オクチル、アクリル酸ラウリル、アクリル酸シクロヘキシル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸プロピル、メタクリル酸イソプロピル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸ヘキシル、メタクリル酸オクチル、メタクリル酸ラウリル、

メタクリル酸シクロヘキシル等のアクリル酸またはメタクリル酸のC₁~C₁₂アルキルまたはシクロアルキルエステル；その他のモノマーとして、例えば酢酸ビニル、塩化ビニル、ビニルイソブチルエーテル、アクリロニトリル、アクリルアミド、メタクリルアミド、アルキルグリシジルエーテルのアクリル酸またはメタクリル酸付加物、ビニルピリドン、ジシクロペンチルオキシエチル(メタ)アクリレート、ε-カプロラク톤変性ヒドロキシル(メタ)アクリレート、テトラヒドロフルフリルアクリレート、フェノキシエチルアクリレートなど；が挙げられる。

何れにしても、上記エチレン性不飽和結合を有する単量体を使用することにより、本発明の樹脂組成物に活性エネルギー線に対する高感度で十分な硬化性が付与される。

本発明の活性エネルギー線硬化型樹脂組成物は、後述のような活性エネルギー線によって硬化されるが、光重合開始剤を該樹脂組成物中に添加しておくことが望ましい。

この光重合開始剤(D)としては、活性エネルギー線によって賦活化し、有機遊離ラジカルを生成して、ラジカル重合を開始させる性質を有する公知の物質を特に限定することなく使用できる。

そのような光重合開始剤を具体的に示せば、ベンゾル；ベンゾインイソブチルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテル、ベンゾイン-n-ブチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインメチルエーテルなどのベンゾインアルキルエーテル類；ベンゾフェノン、4,4'-ビス(N,N-ジエチルアミノ)ベンゾフェノン、ベンゾフェノンメチルエーテルなどのベンゾフェノン類；2-エチルアントラキノン、2-tert-ブチルアントラキノンなどのアントラキノン類；2,4-ジメチルチオキサントン、2,4-ジイソプロピルチオキサントンなどのキサントン類；2,2-ジメチル-2-フェニルアセトフェノン、α,α-ジクロロ-4-フェノキシアセトフェノン、p-tert-ブチルトリクロロアセトフェ

ノン、p-tert-ブチルジクロロアセトフェノン、2,2-ジエトキシアセトフェノン、p-ジメチルアミノアセトフェノンなどのアセトフェノン類；あるいはヒドロキシジクロヘキシルフェニルケトン（イルガキュア 184 チバ・ガイギー調製）；1-(4-イソプロピルフェニル)-2-ヒドロキシ-2-メチルプロペン-1-オン（ダロキュア1116 メルク（MERCK）調製）；2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン（ダロキュア1173 メルク調製）等が好適に用いられるものとして挙げられる。これらのラジカル重合開始剤に加えて、光重合促進剤としてアミノ化合物を添加してもよい。

光重合促進剤に用いられるアミノ化合物としては、エタノールアミン、エチル-4-ジメチルアミノペンゾエート、2-(ジメチルアミノ)エチルペンゾエート、p-ジメチルアミノ安息香酸n-アミルエステル、p-ジメチルアミノ安息香酸イソアミルエステル等が挙げられる。

次に、本発明の組成物の成分である上述したグ

成物には、必要に応じて、結合架橋触媒、熱重合禁止剤、充填剤、染料や顔料等の着色剤、ヒドロキノンやパラメトキシフェノール等の熱安定剤、密着促進剤、可塑剤、シリカやタルク等の体質顔料、塗工適性を与えるレベリング剤などを添加しても良い。

例えば、結合架橋触媒としては、パラトルエンスルホン酸に代表されるスルホン酸、ギ酸などのカルボン酸等が挙げられる。熱重合禁止剤としては、ハイドロキノンおよびその誘導体、パラメトキシフェノール、フェノシアジン等が挙げられる。着色剤としては、油性染料及び顔料が活性エネルギー線の透過を実質的に防げない範囲で添加され得る。充填剤は、塗膜の硬度上昇、着色、密着性、機械的強度上昇のために、塗料一般で使用される体質顔料、プラスチック微粒子等が用いられる。密着促進剤としては、無機表面改質剤としてのシランカップリング剤、低分子界面活性剤等がある。

本発明の活性エネルギー線硬化型樹脂組成物を

ラフト共重合高分子(A)、線状高分子(B)、エチレン性不飽和単量体(C)、光重合開始剤(D)の組成比(重量比率)について説明する。

グラフト共重合高分子(A)と線状高分子(B)との重量比率は(A):(B)=80:20~50:50の範囲が望ましく、この範囲であるグラフト共重合高分子に基づく良好な密着性と、線状高分子に基づく良好なターニング性が得られる。

高分子物質の合計量(A)+(B)に対して、エチレン性不飽和単量体(C)との重量比率は、{(A)+(B)}:(C)=100:50~100:200の範囲が望ましい。光重合開始剤(D)は、前記樹脂の合計量(A)+(B)+(C)に対して{(A)+(B)+(C)}:(D)=100:1~100:10の範囲で用いるのが望ましい。

また、上記光重合開始剤及び/または光重合促進剤としてのアミノ化合物を用いる場合のこれらの合計量(E)は、光開始剤(D)に対して、(D):(E)=1:0.05~1:1の範囲で用いるのが好ましい。

更に、本発明の活性エネルギー線硬化型樹脂組

成物を用いる際、あるいはドライフィルムとする際のフィルム基材であるプラスチックフィルムなどの上に塗布する場合などに用いる溶剤としては、アルコール類、グリコールエーテル類、グリコールエステル類等の親水性溶剤などが挙げられる。もちろん、これら親水性溶剤を主体とし、それらに必要に応じてメチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン類、酢酸エチル、酢酸イソブチル等のエステル類、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素及びそのハロゲン置換体、塩化メチレン、1,1,1-トリクロロエタン等の塩素含有の脂肪族溶剤等を適宜混合したものを用いることもできる。尚、これら溶剤は、本発明の樹脂組成物の現像液として用いることもできる。

次に、以上説明した方法によって得られる本発明の活性エネルギー線硬化型樹脂組成物は、通常の方法に従って支持体上に被覆することができ、例えば、

(1) 基板上に硬化した膜塗布を形成する場合、液体状の活性エネルギー線硬化型樹脂組成物を支

持体上に液状膜を形成するため付与する。引き続いて蒸発乾燥させる。そして乾燥した塗膜は、活性エネルギーで照射することで硬化させる。

- (2) 支持体上に所望パターンの形状に保護硬化層を形成する場合、

液状の活性エネルギー線硬化型樹脂組成物を液状塗膜を形成するため支持体上に付与する。引き続いて蒸発乾燥させる。そして乾燥した層を所望のパターンにレーザービームで走査し、未露光部を1,1,1-トリクロロエタン等の適当な溶剤で除去することで支持体上に所望パターンの形状に硬化した保護層を形成する。

- (3) 支持体上に所望パターンの形状に保護硬化層を形成する場合、

液状の活性エネルギー線硬化型樹脂組成物を液状塗膜を形成するために付与し、続いて蒸発乾燥する。活性エネルギー線が透過しない所望の形状をもったパターンを有するフォトマスクをそのドライフィルム層上に重ね合わせ、

の方法で処理する。

活性エネルギー線硬化型樹脂組成物が前記(X)式によって表わされるモノマーを含むものである場合、上記(1)～(4)の方法で得た硬化膜を更に80℃～200℃の温度で加熱処理して結合硬化させることは望ましい。

本発明の活性エネルギー線硬化型樹脂組成物の硬化、あるいは該組成物へのパターン露光等に用いる活性エネルギー線としては、既に広く実用化されている紫外線あるいは電子線などが挙げられる。紫外線光源としては、波長250nm～450nmの光を多く含む高圧水銀灯、超高圧水銀灯、メタルハライドランプ等が挙げられ、実用的に許容されるランプ-被照射面間の距離において355nmの近傍の光の強度が $1\text{ mJ/cm}^2 \sim 100\text{ mJ/cm}^2$ 程度のものが好ましい。電子線照射装置としては、特に限定はないが、0.5～20MeVの範囲の線量を有する装置が実用的に適している。

本発明の活性エネルギー線硬化型樹脂組成物は、例えばガラスの保護被膜、接着剤、液晶表示

フォトマスク上から活性エネルギー線で露光する。そして、未露光部を1,1,1-トリクロロエタン等の適当な溶剤によって除去し、支持体上に所望のパターンの形状に保護硬化層を形成する。

- (4) 感光性ドライフィルムを形成し支持体上に前記ドライフィルムを積層する場合、

液状の活性エネルギー線硬化型樹脂を液状膜を形成するためポリエチレンテレフタレートフィルム上に付与し、続いて蒸発乾燥して前記ポリエチレンテレフタレートフィルム上に感光性ドライフィルムを得る。そのドライフィルムを積層体を得るため通常の積層方法によって支持体上に積層する。そして、支持体上に積層した感光性ドライフィルムを上記した方法(1)と同様の方法で活性エネルギー線で照射することで硬化する。

硬化した感光性フィルムを所望のパターンに形成したい場合は支持体上に積層した上記ドライフィルムを上記した方法(2)又は(3)と同様

素子の絶縁層あるいはガラス板上への透明着色または不透明着色、防水性付与、撥水性付与、耐汚染性付与等の表面改質に用いることができる。

また、耐薬品性の優れた点を利用し、ガラスのエッチングまたは無電解メッキ等のメタライジングへのマスクング材料、プリント配線基板のはんだマスク等に有用である。

[実施例]

以下、本発明を実施例によりさらに詳細に説明する。なお、本発明は以下の実施例により限定されるものではない。

実施例1

本発明の活性エネルギー線硬化型樹脂組成物を構成する成分として、以下に示す(A)～(D)の材料を用意した。

グラフト共重合高分子(A)

2-ヒドロキシエチルメタクリレート50重量部、N-メチロールアクリルアミド50重量部を用い、チオグリコール酸を連鎖移動剤、アソビスイソプロピロニトリルを重合開始剤として用い、ラジ

カル連鎖移動重合を行ない、分子鎖末端にカルボキシ基を持つオリゴマーを得た。

このオリゴマーに、グリシジルメタアクリレートを反応させることにより、分子鎖の片末端にメタアクリロイル基を持つマクロモノマーを得た。

既知のGPC法による測定の結果、上記の操作で得られたマクロモノマーの数平均分子量は、約3千の値を示した。このマクロモノマー20重量部とメチルメタクリレート80重量部とを、メチルセロソルブ溶液中で溶液重合し、それによって重量平均分子量が約4万、数平均分子量が約1万のグラフト共重合高分子を得た。

線状高分子(B)

メチルメタクリレートと、トリシクロデカンオキシエチルメタクリレートと、Nメチロールアクリルアミドとを、80:10:10のモル比で重合することで線状アクリル共重合体を得られた。この線状アクリル共重合体は、約10万の数平均分子量と約27万の重量平均分子量を有するものであった。

エチルセロン

ルブアセテート 200

以上のようにして得た液体状の本発明の組成物を、洗浄処理されたガラス板の面上に塗布し、約50 μ mの厚さの液膜を形成し、ついで100℃で15分熱風乾燥し、前記ガラス板上に約40 μ mの乾燥膜を得た。この乾燥膜を有するガラス板を、最大照射エネルギーが100mW/cm²の通常の超高压水銀灯下で、10秒間活性エネルギー線で露光した。次いで、150℃で30分熱硬化処理を行なった。

以上のようにして得られたものに、1%のカセイソーダ水溶液を用いた10時間の浸漬処理を施した。このようにして得られた膜層物を試験したところ、この露光(硬化)された膜層はガラス板に強固に密着し、長時間にわたって白化が観察されたり、ふくれ等を生ずることはなかった。

実施例2

本発明の組成物を構成する成分として、以下に示すものを用意した。

エチレン不飽和結合を有するモノマー(C)

- 1). トリメチロールプロパントリアクリレート
- 2). エポキシエステル3002M (共栄社油脂化学工業株式会社製)

光重合開始剤(D)

- 1). ベンゾフェノン
- 2). ミヒラーのケトン

次に、以上の材料を通常の混合技術を用いて以下に示すような重量比でよく混合することによって、液体状の本発明の活性エネルギー線樹脂組成物を得た。

材料	重量部
(A)	50
(B)	50
(C)-1	20
(C)-2	80
(D)-1	10
(D)-2	3
メチレンブルー	0.3
メチルエチルケトン	100

グラフト共重合高分子(A)

2-ヒドロキシエチルメタクリレート50重量部、ブトキシメチルアクリルアミド50重量部を用い、実施例1と同様の方法を用いて、分子鎖の片末端にメタアクリロイル基を持つマクロモノマーを得た。このマクロモノマーのGPC法による数平均分子量は、約4千であった。

このマクロモノマー30重量部とメチルメタクリレート70重量部とを、メチルセロソルブ/メチルエチルケトン=60/40(重量比)の溶液で溶液重合し、数平均分子量が約5千、重量平均分子量が約4万の熱硬化性グラフト共重合高分子を得た。

線状高分子(B)

メチルメタクリレートと、イソボルニルメタクリレートと、ブトキシメチルアクリルアミドとを、70:20:10のモル比で重合して得た線状アクリル共重合体。なお、その数平均分子量は約15万、その重量平均分子量は約32万である。

エチレン不飽和結合を有するモノマー(C)

- 1). ジフェニルメタンジイソシアナートへの2-ヒドロキシエチルアクリレート付加物
 - 2). DPCA-60 (日本化薬製)
- 光重合開始剤 (D)

- 1). ベンゾフェノン
- 2). ミヒラーのケトンとの混合物

次に、以上の材料を以下に示すような重量比で混合することによって、本発明の組成物溶液を得た。

材料	重量部
(A)	80
(B)	20
(C)-1	120
(C)-2	40
(D)-1	12
(D)-2	3
メチルセロソルブ	250
メチルエチルケトン	80
メチレンブルー	0.3

以上のようにして得た液体状本発明の組成物

膜は、耐酸性のみならず、耐アルカリ性や他の薬品に耐する耐性に優れたものであった。

実施例 3

実施例 2 の組成物を #1000 のスコッチブライト (住友 3M 社製) を有する研磨ロールにて、みがかれた銅箔貼り積層板上に通常のロールコートにて塗布し液膜を形成した。次いで、空気乾燥し、実施例 2 と同様にして厚さが約 50 μm の乾燥膜を得た。冷却後、光透過部の縞巾 100 μm 、光透過部の間隔 50 μm からなる等間隔条線パターンをもつマスクフィルムを重ね、実施例 2 と同じ露光現像方法にてパターン形成を行なった。

この方法で、4 つの異なる露光エネルギー (50 mJ/cm^2 、70 mJ/cm^2 、90 mJ/cm^2 、100 mJ/cm^2) で 4 つの異なるグループのサンプル (サンプルグループ I ~ IV) を得た。

サンプル I ~ IV のおのおのにおいて、異なる露光時間を与えた (30 秒、60 秒、90 秒) 3 つの異なるサンプルを得た。

比較例として、活性エネルギー線硬化型樹脂組

を、ガラスクロスエポキシ基材上に厚さ 60 μm の銅箔の導体回路が形成されたプリント配線板上に、前記液体状の樹脂組成物の乾燥後の厚さが 50 μm になるように、通常のロールコートにて全面に塗布した。次に、100℃、3 分間の熱風乾燥を行なった。次いで、その組成物が冷却した後、その組成物の上にソルダーマスクパターンを重ね、365nm 付近での紫外線強度が 7 mW/cm^2 であってコリメーション偏角が 3° の平行度の高い紫外線を生ずる通常の超高圧水銀灯を用いて 15 秒間露光した。露光後、1,1,1-トリクロロエタンを用いて 20℃ で 50 秒間スプレー現像を行なった。現像は安定して進行し、鮮明なパターンが得られた。現像後、空気乾燥し、同じ超高圧水銀灯で 5 分間紫外線を照射し、次いで 150℃ で 15 分間加熱処理して、熱硬化を行なった。

これにより、前記プリント配線板上へのパターン化された樹脂硬化保護膜の形成が完了した。

以上のようにして得たプリント配線板上の保護

成物の評価として実施例 2 の作成法でグラフト共重合高分子 (A) を 100 重量部とし、線状高分子 (B) を使用しなかった以外は同様にして比較の樹脂組成物を得た。

この比較の樹脂組成物を用いて上記方法を繰り返して比較サンプルグループ I ~ IV を準備した。このようにして得たサンプルをパターン解像度、未現像部分の残渣、そしてパターンふくれについて通常の評価方法によって評価した。その結果を下記表に示す。

	現像時間	30sec.	60sec.	90sec.
50mJ/cm ²	a	○	○	○
	b	○	×	×
70mJ/cm ²	c	○	○	○
	d	×	○	×
90mJ/cm ²	e	○	○	○
	f	×	×	○
110mJ/cm ²	g	○	○	○
	h	×	○	○

記号

○：パターンは良好な解像度で形成されている。パターンの膨満あるいは現像不良いずれも見られない。

リゴマーを得た。このオリゴマーにクリシルメタクリレートに反応させることにより、分子鎖の片末端にメタクリロイル基を持つマクロモノマーを得た。このマクロモノマーのGPC法による数平均分子量は約2000であった。このマクロモノマー30部とメチルメタクリレート50部、ジシクロペンチルメタクリレート20部を、メチルセロソルブ溶液中で溶液重合し、重量平均分子量約5万、数平均分子量約1万の熱可塑性のグラフト共重合高分子（これをGP-1とする）を得た。

グラフト共重合高分子（A）として、このGP-1を用いた以外は、実施例3と同様にして塗膜を形成し、パターン形成及び密着性の試験を実施した。

その結果、本発明の組成物は、露光条件、現像条件によらず常に安定していることがわかった。また、基体との密着性においても、優れたものであった。

実施例5

2-ヒドロキシエチルメタクリレート80部、t

×：パターンの膨満及び/または現像不良が認められる。

a：サンプルグループI

b：比較サンプルグループI

c：サンプルグループII

d：比較サンプルグループII

e：サンプルグループIII

f：比較サンプルグループIII

g：サンプルグループIV

h：比較サンプルグループIV

上表に見られる如く、本発明の組成物は、露光条件、現像条件によらず常に安定していることがわかる。

実施例4

2-ヒドロキシエチルメタクリレート80部、t-ブチルアクリレート20部を用い、チオグリコール酸を連鎖移動剤、アソビスイソブチロニトリルを重合開始剤として用い、ラジカル連鎖移動重合を行い、分子鎖の末端にカルボキシル基を持つオリゴマーを得た。このオリゴマーにグリシルメタクリレートに反応させることにより、分子鎖の片末端にメタクリロイル基を持つマクロモノマーを得た。このマクロモノマーのGPC法による数平均分子量は約2000であった。このマクロモノマー30部とメチルメタクリレート50部、イソボルニルアクリレート20部を、メチルセロソルブ溶液中で溶液重合し、重量平均分子量約4万、数平均分子量約1万5千の熱可塑性のグラフト共重合高分子（これをGP-2とする）を得た。

グラフト共重合高分子（A）として、このGP-2を用いた以外は、実施例2と同様にして、保護膜を形成した。得られた保護膜を試験した結果、その保護膜は、耐酸性のみならず耐アルカリ性、その他の薬品に対する耐性に優れたものであった。

その結果、本発明の組成物は、露光条件、現像条件によらず常に安定していることがわかった。また、基体との密着性においても、優れたものであった。

〔発明の効果〕

以上説明したように、本発明の活性エネルギー線硬化型樹脂組成物は、グラフト共重合高分子(A)を構成成分とするので、添加助剤等を添加しなくとも、種々の支持体に対して十分な密着性を有し、かつ線状高分子(B)を構成成分とするので、パターン形成時の現像特性に優れる。また、同時に種々の用途に使用するに十分な耐薬品性、耐久性等を有する。

更に、本発明の組成物は、その構成成分である高分子物質として、グラフト共重合高分子と線状高分子とを併用して用いるので、そのグラフト共重合高分子のみを高分子物質として用いた場合に比べて、少ない活性エネルギー線照射で、現像液に対する耐溶剤の塗膜になるので、その結果として、高感度、解像度のアップ、基材の種類あるいは状態に左右されずにパターン形成ができる等のバクーニングプロセスの性質が向上し、作業条件が拡大するのである。このこと故に、その用途は従来のものと比べて大きく広げることができ

る。

特許出願人 キヤノン株式会社

代理人 若 林 忠